

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 4 日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/72736 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 319/12, B01D 9/02 (74) 代理人: 弁理士 藤岡 徹(FUJIOKA, Tohru); 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西一丁目17番12号 東京冷機恵比寿ビル2階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02721
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-96713 2000 年 3 月 31 日 (31.03.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江尻哲男 (EJIRI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒974-8232 福島県いわき市錦町前原 16-1 Fukushima (JP). 山根和行 (YAMANE, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒971-8167 福島県いわき市小名浜西君ヶ塚町 16-5 Fukushima (JP). 大田原健太郎 (OTAWARA, Kentaro) [JP/JP]; 〒974-8232 福島県いわき市錦町江栗2丁目76-2 Fukushima (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PURIFICATION OF CYCLIC ESTER

(54) 発明の名称: 環状エステルの精製方法

(57) Abstract: A method for purification of cyclic ester, which comprises feeding a crude cyclic ester as raw material crystals to an inlet (3) for raw material crystals disposed at a lower portion of a purification tower (1) being cylindrical and extending vertically, agitating the material with sending it upward by an agitator (2) provided in the purification tower (1), effecting the purification of raw material crystals by the counter current contact of ascending raw material crystals with a descending molten liquid of purified crystals, and taking out purified crystals as a product from an outlet (4) disposed at an upper portion of the purification tower (1). The method can be employed for carrying out a continuous purification of a cyclic ester with good efficiency and with ease.

(57) 要約:

簡単で、効率よく環状エステルを連続精製できる方法を提供することを目的とする。

環状エステルの結晶の精製方法において、縦方向に延びる筒型の精製塔1の下部に設けられた原料結晶の仕込口3へ原料結晶としての粗環状エステルを投入し、粗製塔1に配設された攪拌装置2で原料を上昇させながら攪拌し、精製塔1内での精製結晶成分の降下融解液と上昇原料結晶との向流接触により原料結晶を精製し、上記精製塔1の上部に設けられた取出口4から精製後の結晶を製品として取り出す。

WO 01/72736 A1

明 細 書

環状エステルの精製方法

5 技術分野

本発明は、環状エステルの精製方法に関する。環状エステルとは、ジカルボン酸とジオールとの縮合物、もしくは、ヒドロキシカルボン酸の2分子が、脱水縮合して環状となったものであり、生分解性ポリマーや医療用ポリマー等を含むポリエステルやポリエステルアミド等の出発原料として使用することができる。

10

背景技術

ヒドロキシカルボン酸のオリゴマーを解重合して、その環状エステルを製造することは公知の技術である。従来の製造法で得られる粗環状エステルの形態は、①溶媒が付着していない結晶と、②高沸点有機溶媒が付着した結晶の二通りある。これらの粗環状エ

15 ステルは、それぞれ適切な方法により精製される。

上記①の粗環状エステルの結晶を得る方法として、以下のような各種の方法が提案されている。

20

米国特許第2668162号には、グリコール酸オリゴマーを粉末状に碎き、極少量ずつ反応器に供給しながら、超真空下で、加熱して解重合させ、生成したガス状の環状エステルを冷却・固化させて捕集する方法が開示されている。

米国特許第4727163号には、多量のポリエーテルを基体とし、それに少量のグリコール酸をブロック共重合させて、共重合体とした後、該共重合体を減圧下で加熱・解重合して、生成したガス状の環状エステルを冷却・固化させて捕集する方法が開示されている。

25

米国特許第4835293号には、グリコール酸オリゴマーを加熱して融液となし、該融液の表面に窒素ガスを吹き込んで表面積を大きくし、その表面から蒸発する環状エステルを窒素気流に同伴させたのち、当該気流を冷却し環状エステルを固化させて捕集する方法が開示されている。

米国特許第5326887号及びWO92/15572A1には、グリコール酸オリゴマーを固定床触媒上で加熱・解重合して、ガス状の環状エステルを得て冷却・固化させて捕集する方法が開示されている。

- 5 このようにして各種の方法により得られた粗環状エステルの結晶の不純物(主に、使用したヒドロキシカルボン酸のオリゴマー及びヒドロキシカルボン酸それ自体)からの精製は、従来、種々異なる溶媒、例えばイソプロパノール(欧州特許第261572号)、*t*-アミルアルコール(独国特許公開第1808939号)、四塩化炭素(独国特許公開第123473904号)、酢酸エチル(米国特許第4727163号)、エーテル(特開平6-172341号)からの再結晶により行われている。再結晶で得られた結晶スラリーは、濾過等の固液分離
- 10 を行いながら、再結晶に使用した溶媒或いは他の洗浄液により洗浄した後、乾燥により溶媒或いは洗浄液を除くことによって精製結晶を得る。

- ②の粗環状エステルの結晶を得る方法として、特開平9-328481には、ヒドロキシカルボン酸オリゴマーと、230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下で、該オリゴマーの解重合が起こる
- 15 温度に加熱して、該オリゴマーの融液相の残存率が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、生成した環状エステルを高沸点有機溶媒と共に留出させ、留出物から環状エステルを回収する方法が開示されている。

- この方法によれば、環状エステルは230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも
- 20 一種の高沸点有機溶媒と共に留出する。この留出物からの環状エステルの回収は、当該留出物を冷却し、必要に応じてさらに環状エステルの非溶媒を添加し、環状エステルを固化・析出させたものを固・液分離して行う。このようにして得られた環状エステル結晶には、通常の乾燥では除くことが困難な高沸点有機溶媒が付着しており、乾燥結晶を得るためには、この付着液を取り除く事が必須である。

- 25 この環状エステル結晶の付着液を除く従来の方法は、得られた結晶をシクロヘキサン、エーテル等の低沸点洗浄液で置換・洗浄した後、乾燥により洗浄液を除くことにより行われる。乾燥は結晶の融点以下で行う。また環状エステルは昇華性であるため、乾燥時に減圧度を高くし過ぎると結晶のロスが大きくなる。さらに必要に応じて、酢酸エチル等により再結晶を行う場合もあり、その際やはり付着溶媒は乾燥により除かれる。このように

高沸点有機溶媒の付着した環状エステル結晶の精製を行う従来の方法では、付着液を置換するため、新たな低沸点の洗浄液が必須となる。その結果、洗浄廃液は、高沸点有機溶媒と低沸点洗浄液の混合液となる。

- しかしながら、このような上記①の粗環状エステルに対する精製方法は、溶媒或いは
- 5 洗浄液を結晶表面から除くための乾燥工程、乾燥工程から放出される溶媒或いは洗浄液の冷却回収工程、回収された溶媒と洗浄液の混合液の蒸留分離工程と工程が煩雑である。乾燥は結晶の融点以下で行う。また環状エステルは昇華性であるため、乾燥時に減圧度を高くし過ぎると結晶のロスが大きくなる。また、使用する溶媒、例えばアルコールは、環状エステルと反応しエステル交換反応を起こし得る。また、結晶内部に取り
- 10 込まれた不純物を除くためには、数回の再結晶を必要とする。

- 又、②の粗環状エステルの結晶の上記精製方法は、洗浄液を結晶表面から除くための乾燥工程、乾燥で除かれた洗浄液の回収工程、高沸点有機溶媒と低沸点洗浄液を含む洗浄廃液の精製・回収工程と工程が煩雑である。また、使用する洗浄液、例えばアルコールは、環状エステルと反応しエステル交換反応を起こし得る。また、結晶内部に
- 15 取り込まれた不純物を除くためには、数回の再結晶を必要とする。

本発明は、①、②のいずれの粗環状エステルに対しても適用でき、粗環状エステルの結晶を簡便な方法で精製できる方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- 20 本発明は、上記の目的を達成する手段として、縦方向に延びる筒型の精製塔の下部に原料結晶の仕込み口と上部に精製後の結晶を製品として取り出すための取出口とをそれぞれ設け、原料結晶の攪拌のための攪拌装置を上記精製塔内に配置し精製塔を用いて、精製が行われる。

- 本発明は、環状エステルの結晶の精製方法において、縦方向に延びる筒型の精製
- 25 塔の下部に設けられた原料結晶の仕込口へ原料結晶としての粗環状エステルを投入し、粗製塔に配設された攪拌装置で原料を上昇させながら攪拌し、精製塔内での精製結晶成分の降下融解液と上昇原料結晶との向流接触により原料結晶を精製し、上記精製塔の上部に設けられた取出口から精製後の結晶を製品として取り出すことを特徴としている。

かかる本発明にあつては、原料結晶の精製は精製塔内での精製結晶成分の降下融解液と上昇原料結晶との向流接触によりなされる。すなわち、環状エステル結晶と結晶の融解液を向流で接触させて、結晶の表面に付着している母液及び不純物を洗い流すと共に結晶内部に取り込まれてしまった母液及び不純物を発汗作用により精製を行う方法を、本願発明者は見出した。

図面の簡単な説明

図1は、本発明を実施するための精製装置の一例を示し、図1(A)は縦断面図、図1(B)は図1(A)におけるA-A拡大断面図である。図2は、本発明を実施するための精製装置の他の例を示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

環状エステル

環状エステルとは、ジカルボン酸とジオールの縮合物、もしくは、ヒドロキシカルボン酸の2分子が、脱水縮合して環状となったもので、ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシカブロン酸などがあげられる。

かかる環状エステルを精製して製品として得るためには、既述した二種の粗環状エステル、すなわち、①溶媒を含まない環状エステル結晶、又は②高沸点有機溶媒が付着した環状エステル結晶を精製する。精製に際しては、いずれの粗環状エステルにあつても、下述する図1そして図2に示されるいずれの形式の装置を使用することが可能である。

先ず、精製方法に先立ち、両形式の装置について説明する。

図1の装置において、精製塔1は、図1(A)に見られるように、縦型筒状をなしており、内部に攪拌装置2が配設されている。攪拌装置2は、図1(B)のごとく、縦に延びる回転軸体2Aを二本有し、各回転軸体2Aに複数の攪拌翼2Bが取り付けられている。二本の回転軸体2Aは、同方向に回転してもあるいは逆方向に回転していてもよい。いずれにしても、攪拌翼2Bは回転軸体2Aの回転時に上昇流を形成するような水平面に対しての傾角を有していることが好ましい。二つの回転軸体2Aに取り付けられた攪拌翼2Bは、

本実施形態では図1(B)に見られるように、上方から見たときに両方の攪拌翼2Bの回転面が一部重なり合うようになっている。この重なり合う領域にて攪拌能力は向上する。

上記精製塔1の下部には仕込口3が設けられており、ここから原料結晶が供給されるようになっている。この仕込口3には、図示していないが、スクリーコンベア等の供給装置5が設けられていて、原料結晶を精製塔1内へ押し込むことが可能となっている。

上記精製塔1の上部には、精製後の結晶を製品として取り出すための取出口4と、精製結晶成分の融解液を外部から精製塔内へ供給するための融解液供給手段5とが設けられている。上記融解液供給手段5は、供給管の形態をなしており、温度等の状況が予め正確に判っている融解液が所定量だけ供給されるようになっている。

10 さらに、上記精製塔1内の下部に濾過装置6が配設されていると共に、底部には不純物排出口7が設けられている。

次に、他の形式の装置としての図2装置を説明するが、ここでは、図1装置と共通部位には同一符号を付してある。

この図2の装置は、下部に不純物を含む被精製物質としての原料粗結晶を精製塔1
15 内に供給する手段として、仕込口3内にスクリーコンベア3Aを有し、塔上部に配設された加熱融解器14により結晶を融解させ、その融解液と精製塔1内を上昇してくる結晶と向流接触させながら、精製された結晶を上部の取出口4から取り出す直立型精製装置を成している。精製塔1内には回転軸体2Aに攪拌翼2Bを取り付けた攪拌機2が設けられ、この攪拌機2は、上記仕込口3より供給された結晶を解きほぐしながら上昇させる
20 機能を有している。

次に、かかる装置を用いての粗環状エステルの精製方法を説明する。既述の①、②の両種の粗環状エステルはいずれの装置を用いても可能で、同様に精製されるが、①、②のそれぞれについて、説明することとする。

①溶媒を含まない環状エステル結晶

25 ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを解重合して得られた溶媒を含まない環状エステル結晶は、そのまま、精製塔1の下部に設けられた仕込口3からスクリーコンベア等の供給装置により精製塔1内へ供給される。供給された結晶は、複数の攪拌翼2Bによって攪拌されながら精製塔1内を上昇する。結晶の一部は精製塔1内上部の結晶融解器14により融解され或いは供給手段5により外部から供給される融解環状エステルと共に降

下融解液となり、上昇原料結晶との向流接触により結晶表面に付着している不純物を洗い流すと共に結晶内部に取り込まれてしまった不純物を結晶の発汗作用により精製を行う。精製された結晶は、精製塔1の上部取出口4から排出され、不純物は精製塔1下部の濾過装置6を通して不純物排出口7から排出される。

5 ②高沸点有機溶媒が付着した環状エステル結晶

高沸点有機溶媒中でヒドロキシカルボン酸オリゴマーの解重合を行い、高沸点有機溶媒と共に環状エステルを留出させたものを環状エステルの融点以下に冷却して得られた環状エステル結晶／高沸点有機溶媒スラリーは、固液分離を行って高沸点有機溶媒が付着した環状エステル結晶とした後、そのまま、精製塔1の下部に設けられた仕込
10 口3からスクリーコンベア等の供給装置により精製塔1内へ供給される。この際、供給中の上記結晶物質の含有率は、50%以上が望ましい。供給された結晶は、攪拌翼2Bによって攪拌されながら精製塔内を上昇する。結晶の一部は精製塔1内上部の結晶融解器14により融解され或いは供給手段5により外部から供給される融解環状エステルと共に降下融解液となり、上昇原料結晶との向流接触により結晶表面に付着している高
15 沸点有機溶媒及び不純物を洗い流すと共に結晶内部に取り込まれてしまった高沸点有機溶媒及び不純物を結晶の発汗作用により精製を行う。精製された結晶は、精製塔1上部取出口4から排出され、高沸点有機溶媒及び不純物は精製塔1下部の濾過装置6を通して不純物排出口7から排出される。

＜実施例＞

20 内径75mm、高さ2000mmの2つの円筒を重ねあわせた塔を使用した図2の装置にグリコリド91.1質量%、ジブチルフタレート(沸点340℃)8.9質量%の混合物を22.1kg／Hrで仕込み、18.3kg／Hrの純度99.99%以上のグリコリドを得ることができた。

産業上の利用可能性

25 以上のように、本発明は、縦方向に延びる筒型の精製塔の下部に設けられた原料結晶の仕込口へ原料結晶としての粗環状エステルを投入し、粗製塔に配設された攪拌装置で原料を上昇させながら攪拌し、精製塔内での精製結晶成分の降下融解液と上昇原料結晶との向流接触により原料結晶を精製し、上記精製塔の上部に設けられた取出口から精製後の結晶を製品として取り出すこととしたので、次のような効果を得る。

- (1)従来の精製方法のように、新たな精製溶媒或いは洗浄液を必要としない。
- (2)新たな精製溶媒或いは洗浄液を使用しないので、設備を簡素化できる。高沸点有機溶媒の洗浄、高沸点有機溶媒と洗浄液との蒸留分離、精製結晶に付着している洗浄液を除去するための乾燥、乾燥装置から放出される洗浄液の冷却回収等の工程、更に
- 5 それらの各装置に付属する多くの設備（ポンプ、貯槽、配管等）が不要となる他、電気、スチーム、冷却水等の省エネ、更にそれらの削減が可能となる。
- (3)不純物が結晶内部に含まれ、数回の再結晶が必要となる場合でも容易に高純度の結晶が得られる。
- (4)連続処理なので、操業管理が易しい。
- 10 (5)製品としてのコスト低減ができる。

請 求 の 範 囲

1. 環状エステルの結晶の精製方法において、縦方向に延びる筒型の精製塔の下部に設けられた原料結晶の仕込口へ原料結晶としての粗環状エステルを投入し、精製塔に
- 5 配設された攪拌装置で原料を上昇させながら攪拌し、精製塔内での精製結晶成分の降下融解液と上昇原料結晶との向流接触により原料結晶を精製し、上記精製塔の上部に設けられた取出口から精製後の結晶を製品として取り出すことを特徴とする環状エステルの精製方法。
2. 精製塔上部へ環状エステルの精製結晶成分の融解液を外部から供給することとする
- 10 請求項1に記載の環状エステルの精製方法。
3. 粗環状エステルは、環状エステルの結晶に、精製結晶の融点以上の沸点を有する少なくとも一種の高沸点有機溶媒が付着しているものであることとする請求項1又は請求項2に記載の環状エステルの精製方法。
4. 環状エステルが、ヒドロキシカルボン酸環状エステルであることとする請求項1乃至請
- 15 求項3のうちの一つに記載の環状エステルの精製方法。
5. ヒドロキシカルボン酸環状エステルが、グリコール酸の2量体環状エステルであることとする請求項4に記載の環状エステルの精製方法。

図 1

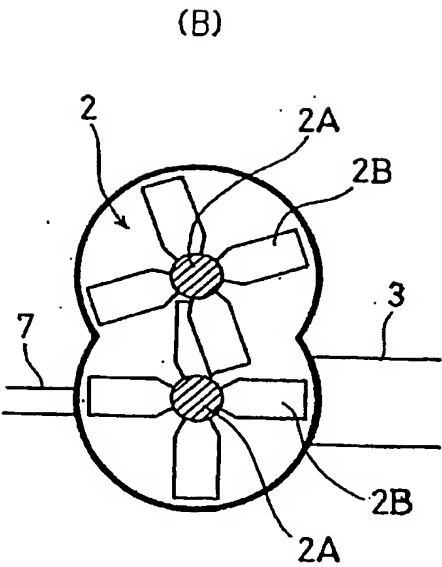
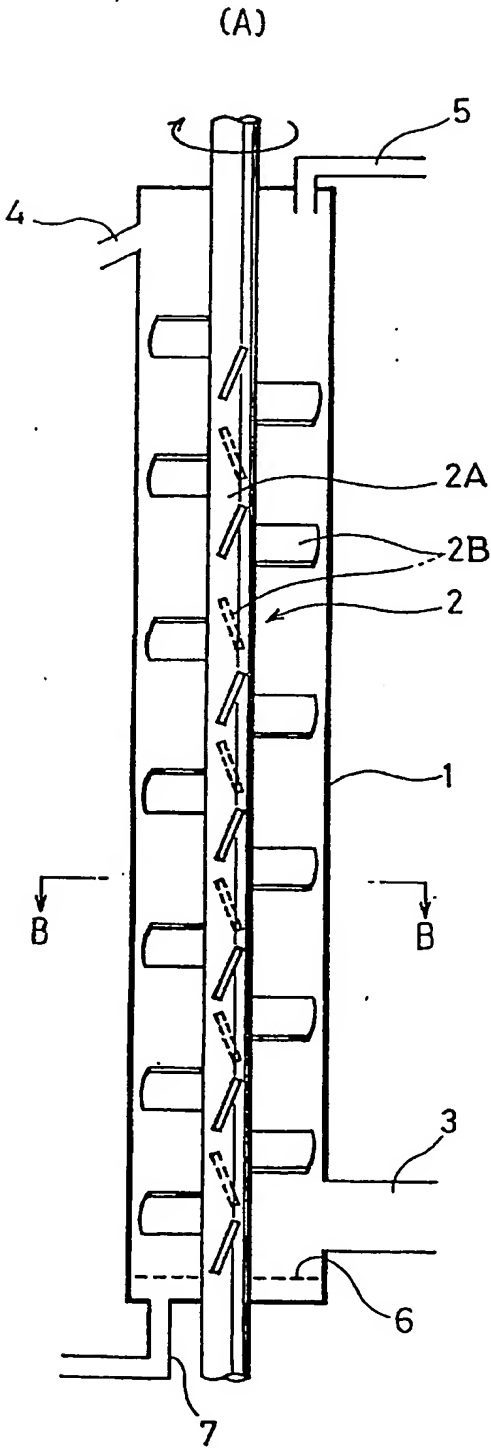
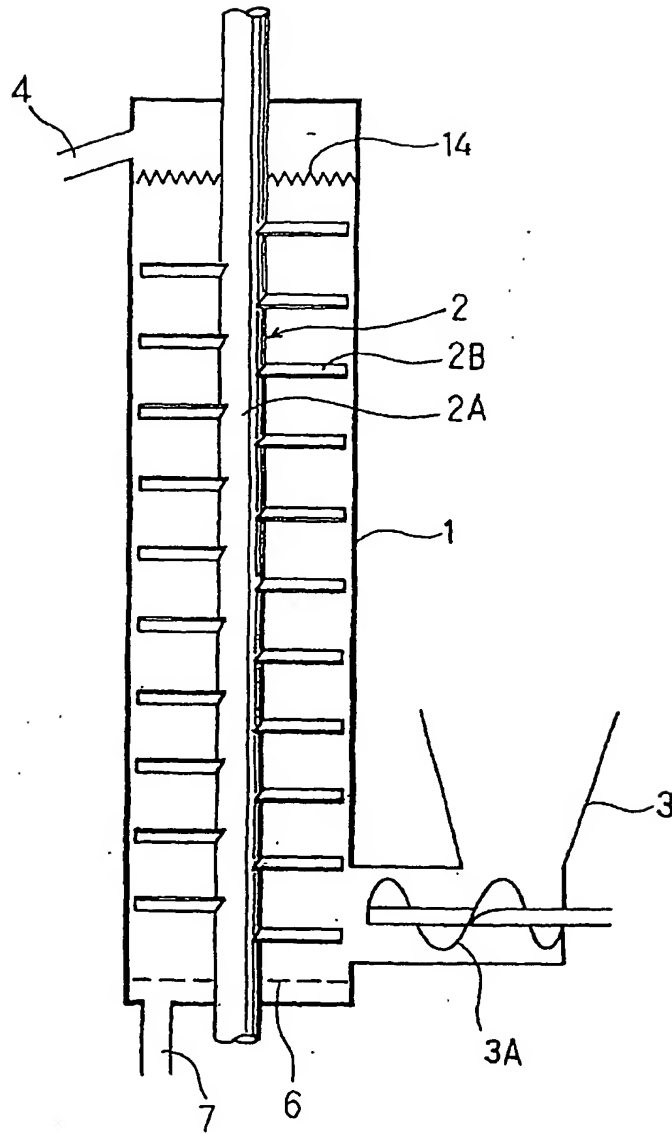


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D319/12, B01D9/02 601, B01D9/02 603, B01D9/02 604

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D319/00-24, B01D9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), JOIS (JICST)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 242181, A2 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 21 October, 1987 (21.10.87), the whole document & US, 4806318, A & JP, 62-244402, A	1-5
Y	WO, 96/31506, A1 (Chronopol, Inc.), 10 October, 1996 (10.10.96), the whole document & US, 5675021, A & AU, 9654386, A1 & EP, 830358, A1 & JP, 11-504622, A & BR, 9604801, A & BR, 9608074, A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2001 (03.07.01)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07D319/12, B01D9/02 601, B01D9/02 603, B01D9/02 604

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07D319/00-24, B01D9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), JOIS (JICST)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 242181, A2 (呉羽化学工業株式会社) 21. 10. 1987 (21. 10. 87) 文献全体 &US, 4806318, A &JP, 62-244402, A	1-5
Y	WO, 96/31506, A1 (Chronopol, Inc.) 10. 10. 1996 (10. 10. 96) 文献全体 &US, 5675021, A &AU, 9654386, A1 &EP, 830358, A1 &JP, 11-504622, A &BR, 9604801, A &BR, 9608074, A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高岡 裕美

印

4 P

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

